

온도 안정성 저손실 LTCC 제조

김용철* · 이경호*

Fabrication of Temperature Stable LTCC with Low Loss

Yong-Chul Kim and Kyoung-Ho Lee

요 약 $ZnWO_4$ 는 높은 품질계수에 의해 주파수 선택성이 뛰어나지만 다층형태의 고주파 무선부품으로의 응용을 위해서는 높은 소결온도($1100^\circ C$), 큰 음의 공진주파수 온도계수($-70 ppm/^\circ C$), 낮은 유전율(15.5) 등에 대한 보정이 필요하다. 본 연구에서는 $ZnWO_4$ 에 TiO_2 및 LiF를 첨가하여 $ZnWO_4$ 의 저손실특성을 유지하면서 주파수 온도안정성 및 저온소결성을 부여하고자 하였다. 큰 양의 공진주파수 온도계수($+400 ppm/^\circ C$) 및 유전율(100)을 갖는 TiO_2 의 첨가는 공진주파수 온도계수를 음의 값에서 양의 값으로 변화시켰으며 유전율의 증가를 가져왔다. TiO_2 를 20 mol% 첨가한 경우 공진주파수 온도계수가 0에 가깝고 유전율 19.4에 품질계수 50000GHz의 특성을 얻을 수 있었으나 소결온도는 $1100^\circ C$ 로 높은 소결온도를 보였다. $ZnWO_4$ 에 TiO_2 가 첨가된 혼합체에 LiF의 첨가는 액상형성에 의해 소결온도를 $1100^\circ C$ 에서 $850^\circ C$ 로 크게 저하시킬 수 있었다. LiF는 첨가는 LiF 자체의 큰 공진주파수 온도계수에 의해 온도계수를 음의 값으로 변화시켰다. 따라서 TiO_2 및 LiF의 적당량의 첨가는 온도 안정성을 갖는 저손실 $ZnWO_4$ - TiO_2 -LiF계 LTCC(Low Temperature Cofired Ceramics) 소재를 제조할 수 있었다.

Abstract $ZnWO_4$ shows excellent frequency selectivity due to its high quality factor($Q \times f$) at microwave frequencies. However, in order to use $ZnWO_4$ as multilayered wireless communication components, its other properties such as sintering temperature($1050^\circ C$), $\tau_f(-70 ppm/^\circ C)$ and $\epsilon_r(15.5)$ should be modified. In present study, TiO_2 and LiF were used to improve the microwave dielectric and sintering properties of $ZnWO_4$. TiO_2 additions to $ZnWO_4$ changed τ_f from negative to positive value, and also increased ϵ_r due to its high $\tau_f(+400 ppm/^\circ C)$ and $\epsilon_r(100)$. At 20 mol% TiO_2 addition, τ_f was controlled to near zero ppm/ $^\circ C$ with $\epsilon_r=19.4$ and $Q \times f=50000 GHz$. However, the sintering temperature was $1100^\circ C$. LiF addition to the $ZnWO_4+TiO_2$ mixture greatly reduced the sintering temperature from $1100^\circ C$ to $850^\circ C$ due to liquid phase formation. Also LiF addition decreased the τ_f value due to its high negative τ_f value. Therefore, by controlling the TiO_2 and LiF amount, temperature stable LTCC(Low Temperature Cofired Ceramics) material with low loss in the $ZnWO_4$ - TiO_2 -LiF system could be fabricated.

Key Words : LTCC, $ZnWO_4$, TiO_2 , LiF, Microwave dielectric properties

1. 서 론

현재 이동통신의 시장이 급속도로 증가함에 따라, 다양한 통신방법과 대규모의 정보처리를 수용하기 위해 사용주파수가 점차 높아지게 되었고 이에 따라 이동통신 시스템의 다양한 요구를 충족시키기 위한 우수한 마이크로파 유전특성을 갖는 세라믹 소재의 개발의 중요성이 부각되고 있다.

이러한 세라믹 소재개발의 기술로 LTCC(Low Temperature Cofired Ceramics)기술이[1-4] 제안되었고 LTCC용 재료로는 보통 유리+충진제 또는 결정화 유리

계 소재가 충전제 및 석출되는 결정상의 종류 및 량에 따라 다양한 유전특성을 얻을 수 있는 이유로 사용되고 있다. 그러나 이러한 유리+충진제 및 결정화 유리계 LTCC의 경우, 비교적 품질계수가 낮고 또한 유리분말 제조를 위해 매우 높은 온도에서 용융시키고 분쇄해야 하는 단계를 거쳐야 하는 단점을 가지고 있다.

우수한 품질계수를 갖는 결정질 LTCC 소재가 개발 되면 유리 및 결정화 유리질 소재에 비해 불필요한 공정을 없앨 수 있고 따라서 원가절감을 기대할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 변화하는 시장수요에 능동적으로 대처하고자 기존의 유리 및 결정화 유리계를 탈피하여 결정질 $ZnWO_4$ 를 기본조성으로 하여 여기에 TiO_2 및 LiF

*순천향대학교 신소재화학공학과

를 첨가하여 치밀화 온도변화와 그때의 고주파유전특성을 측정하여 LTCC 소재로서의 응용성을 타진해보았다.

2. 실험 방법

ZnWO₄ 합성을 위해 고순도화학의 순도 99.9%의 ZnO 및 WO₃를 사용하였고 ZnWO₄의 소결온도 및 유전특성 조절의 목적으로 역시 고순도화학의 순도 99.9% TiO₂ 및 LiF를 사용하였다.

ZnO 및 WO₃를 1:1 mol비로 정확히 칭량하고 용매로써 ethanol, milling media로서 zirconia ball을 사용하여 20시간 습식 혼합하였다. 혼합된 slurry는 130°C drying-oven에서 건조 시켰다. 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣은 후 800°C에서 3시간 하소하여 ZnWO₄를 합성하였다. 합성된 분말을 20시간 습식 분쇄 한후 130°C drying-oven에서 다시 건조시켰다.

ZnWO₄ 분말에 TiO₂를 0~50 mol%, LiF를 1.0 wt% 첨가시키고 결합제와 함께 과립화시킨 후 직경 15 mm의 원주형 금속몰드를 사용하여 55 Mpa의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편들은 알루미늄판 위에 넣고 전기로를 사용하여 5°C/min의 승온 속도로 600°C까지 승온한후 약 30분간 유지 하여 시편내부에 존재하는 binder를 제거하고 850°C~1100°C의 온도범위에서 시간별로 소결하였다.

소결밀도는 소결이 완료된 시편을 아르키메데스법으로 측정하고, 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 계산하였다. 소결된 각 조성의 시편들에 대해 평행도체판법(parallel plate method)[5-6]를 이용하여 유전상수 및 품질계수를 측정하였다.

유전특성의 측정이 끝난 시편을 1200번 연마지 까지 연마하고 6 μm, 3 μm, 1 μm diamond paste을 사용하여 연마한 후 연마면을 소결온도보다 약 50°C~60°C 이하의 온도에서 10~15분간 열부식시켜(thermal etching) SEM으로 시편의 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnWO₄ 에 TiO₂ 첨가에따른 유전특성변화

LTCC용 재료로의 사용을 위해서는 저온에서 소결이 가능하여 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag 및 Cu와의 동시소성이 가능해야하며 소형화를 위해 높은 유전율 및 회로의 안정성을 위해 높은 품질계수가 요구된다.

ZnWO₄는 1050°C의 소결온도에서 상대밀도 98%의 치밀화를 얻을 수 있었고 이때의 ε_r 및 Q×f 및 τ_c는 각각 15.5 74380.7GHz, 및 -70ppm/°C 이었다. 이처럼 순수 ZnWO₄의 경우 품질계수는 우수하나 소결온도가

1050°C이상으로 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag 및 Cu와의 동시소성이 불가능하고 온도변화에 따른 주파수 안정성이 나쁘고 또한 유전율이 낮아 소형화에도 문제가 있다. 이에 우선 ZnWO₄의 주파수 안정성을 부여하기 위해 TiO₂를 10, 20, 30, 40, 50 mol%씩 첨가하여 1100°C에서 3시간 소결 후 유전특성을 측정하였다.

그림 1은 (1-x)ZnWO₄+xTiO₂계의 마이크로파 유전특성을 측정한 결과이다. TiO₂가 첨가될수록 유전율 및

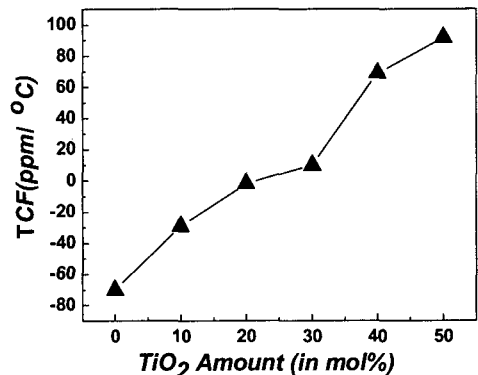
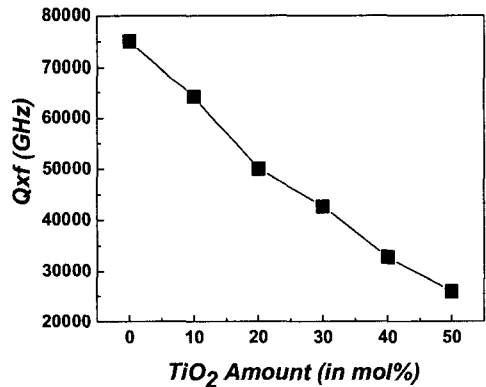
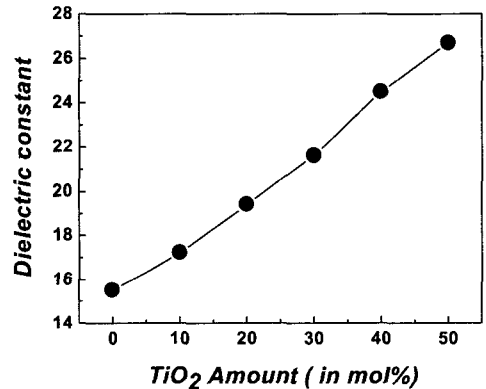


Fig. 1. Dielectric properties of (1-x)ZnWO₄+xTiO₂ system.

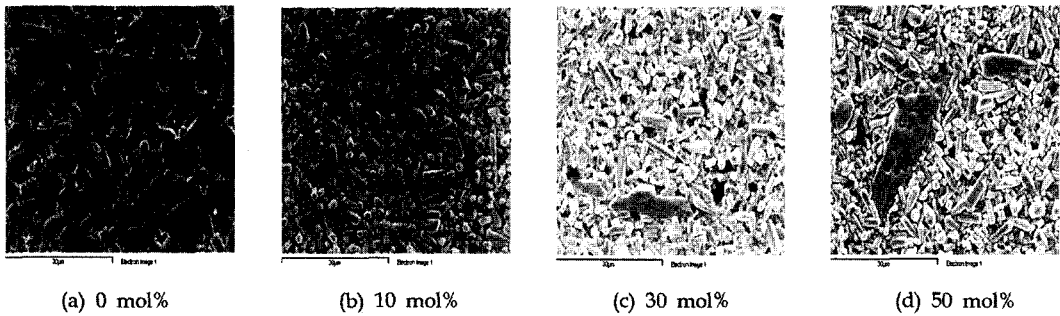


Fig. 2. Microstructure of $ZnWO_4$ with TiO_2 addition.

온도계수는 증가하는 반면 품질계수는 감소하는 경향을 보였다. XRD 분석결과 $ZnWO_4$ 와 TiO_2 혼합체의 소결 시 새로운 반응상은 보이지 않았고 따라서 위의 결과는 온도계수가 약 $+400ppm/^{\circ}C$ 이고 유전율이 100인 TiO_2 의 첨가에 따른 결과라 하겠다.

그림 2에 TiO_2 가 첨가된 $ZnWO_4$ 의 미세구조사진을 나타내었다. TiO_2 가 첨가될수록 미세조직들이 타원형의 모양에서 길게 늘어지면서 부분적으로 거대해지는 것을 알 수 있다. 이러한 불규칙한 입자 모양이 품질계수의 값을 감소하는 원인중 하나라 판단된다.[7-9]

$ZnWO_4$ 에 TiO_2 가 20mol%첨가한 경우, $Q \times f_r$ 는 75123GHz에서 50000GHz로 ϵ_r 은 15.5에서 19.4로 변화되었고 τ_r 는 $-70ppm/^{\circ}C$ 에서 $-2ppm/^{\circ}C$ 로 안정화되었다.

3.2 TiO_2 및 LiF 첨가에 따른 유전 특성 변화

$ZnWO_4$ 에 TiO_2 의 첨가는 높은 품질계수($Q \times f$)를 유지하면서 유전율을 증가시키고 공진주파수를 온도변화에 안정할 수 있게 조절할 수 있었으나 소결온도가 $1100^{\circ}C$ 로 높아 고주파에서 우수한 전기전도도를 갖는 Ag전극과의 동시소성이 불가능하다.

이에 $ZnWO_4+TiO_2$ 혼합체의 소결온도를 $900^{\circ}C$ 이하로 감소시키고자 낮은 온도에서 액상을 형성하는 LiF를 첨가하여 혼합체의 소결온도 저하 가능성 및 첨가에 따른 유전특성의 변화를 알아보았다. 그림 3은 $ZnWO_4$ 에 LiF를 1:1로 혼합한 분말에 대한 DTA 측정 결과이다. $810^{\circ}C$ 의 흡열 peak는 액상의 형성에 따른 것으로 LiF의 용융온도가 $845^{\circ}C$ 임을 감안하면 LiF와 $ZnWO_4$ 의 반응에 따른 공정반응 액상의 형성이 이루어졌으리라 생각되며 따라서 $810^{\circ}C$ 이상에서 충분히 액상 형성에 따른 치밀화가 이루어지리라 판단되었고 결과적으로 LiF의 첨가는 $ZnWO_4+TiO_2$ 혼합체의 소결온도를 $850^{\circ}C$ 이하로 저하시킬 수 있었다.

그림 4에 $ZnWO_4+TiO_2$ 혼합체에 LiF를 1.0wt%를 첨가하여 $850^{\circ}C$ 에서 30분간 소결한 시편들에 대한 유

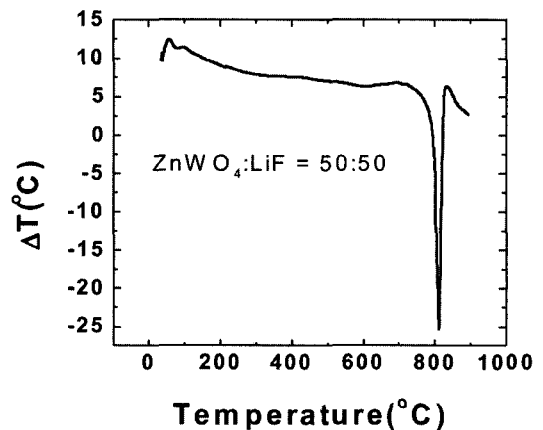


Fig. 3. DTA result of LiF+ $ZnWO_4$ mixture.

전특성을 나타내었다. LiF와 같이 이온결합성이 강한 재료의 경우 높은 공진주파수 온도계수를 갖는다고 알려져 있어 LiF 첨가에 따른 공진주파수 온도계수의 변화가 예상되었고 측정결과도 LiF의 첨가는 공진주파수 온도계수를 감소시키는 경향을 보였다.[10]

결과그림에서 알 수 있듯이 LiF는 공진주파수 온도계수를 LiF가 첨가되기 전에 비해(그림 1 참조) 음의 값으로 변화시켰고 품질계수 및 유전율의 큰 저하 없이 소결온도를 $1100^{\circ}C$ 에서 $850^{\circ}C$ 로 낮출 수가 있었다. 따라서 TiO_2 및 LiF의 적당량의 첨가에 의해 $ZnWO_4$ 의 유전특성 및 소결특성을 향상시킬 수 있었다. 예를 들어 $ZnWO_4$ 에 32~35mol% TiO_2 및 1.0 wt%의 LiF의 첨가는 유전율 20~22.5, 품질계수 26000~29000GHz, 공진주파수 온도계수 $\pm 10ppm/^{\circ}C$ 를 보이는 $850^{\circ}C$ 에서 소결이 가능한 마이크로파 유전체를 제조할 수 있었다.

4. 결 론

높은 주파수 선택성을 갖으나 높은 소결온도, 낮은

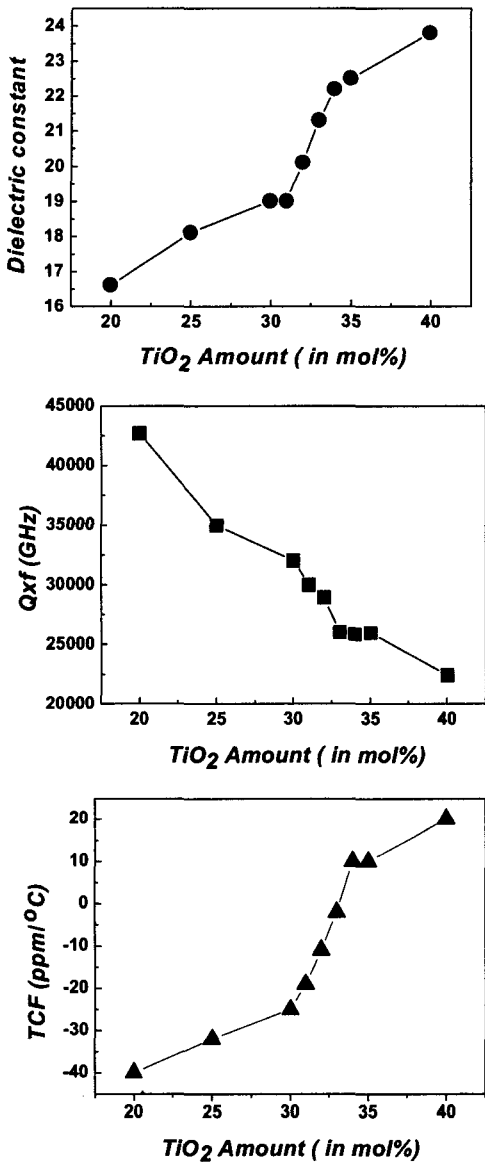


Fig. 4. Dielectric properties of (1-x)ZnWO₄+xTiO₂+0.1wt%LiF system.

유전을 및 주파수 온도안정성이 나쁜 ZnWO₄에 TiO₂ 및 LiF를 첨가하여 저손손성이 가능하고 주파수 온도 안정성이 우수한 비유리계 LTCC 조성을 개발하고자 하였다.

ZnWO₄에 20mol% 첨가된 TiO₂는 유전율을 15.5에서 19정도로 증가시키고 공진주파수 온도계수를 -70에서 -2ppm/°C로 향상시켰으나 소결온도의 감소는 없었다. 그러나 35mol%의 TiO₂가 첨가된 ZnWO₄에 1.0

wt%의 LiF의 첨가는 소결온도를 850°C로 낮출 수 있었고 이때 고주파 유전특성은 32~35mol% TiO₂ 및 1.0 wt%의 LiF의 첨가는 유전을 20~22.5, 품질계수 26000~29000GHz, 공진주파수 온도계수 ±10ppm/°C를 보이는 850°C에서 소결이 가능한 마이크로파 유전체를 제조할 수 있었다. 따라서 ZnWO₄에 TiO₂ 및 LiF의 첨가로 주파수 온도안정성을 갖는 저손실 LTCC를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 순천향대학교 차세대 BIT무선부품연구센터(과제번호: R12-2002-052-03001-0)의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] R.C. Frye, "The Impact of Passive Component Integration in Mixed-Signal Application," 1996 IEEE EPEP Digest ,pp.181-183, 1996.
- [2] J. Rector, "Economic and technical Variability of Integral Passive," 1998 IEEE ETCT Digest, pp.218-224, 1998.
- [3] R.L. Brown, P.W. Polinski, "The Integration of Passive Components Into MCMs Using Advanced Low - Temperature Cofired Ceramics," International Journal of Microcircuit and Electronic Packaging, Vol16, No.4 ,pp.328-338, 1993.
- [4] W.Eurskens, "Design and Performance of UHF band Inductors, Capacitors and Resonators Using LTCC Technology for Mobile Communication Systems," IEEE MTT-S Digest 3, pp.1285-1288, 1998.
- [5] B.W. Hakki and P.D. Colemann, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," IRE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. MTT-8, pp.401-410, 1960.
- [6] W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators," IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. MTT-18, No. 8, pp.476-485,1970.
- [7] 한진우, 김동영, 전동석, 이상석, "Li을 첨가한 MgTiO₃-CaTiO₃ 계 세라믹 유전체의 마이크로파유전 특성," 전기전자재료학회지,14(3), pp.190-196, 2001.
- [8] 황태황, 최의선, 임인호, 이영희, "(1-x)Ba(Mg_{1/3} Ta_{2/3})O₃-xBa(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (x=0.25~0.5) 세라믹의 구조 및 마이크로파 유전특성," 전기전자재료학회지, 14(3), pp.197-201, 2001.
- [9] K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Microwave

Characteristics of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ and $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Dielectric Resonators”, J. Am. Ceram. Soc., 67(4), 278-281, 1984.

[10] W. Wersing, “High Frequency Ceramic Dielectrics

and Their Application for Microwave Components”, in Electronic Ceramics, edited by B.C.H. Steele, Elsevier Applied science, London and New York, 1991.